



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 199 18 188 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 11 D 1/94

(71) Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Stute, Jutta, 50823 Köln, DE; Köster, Rita, 40479
Düsseldorf, DE; Kischkel, Ditmar, 40789 Monheim,
DE; Burgo, Antonio, Fino Monarsco, IT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Reinigungsmittel für harte Oberflächen
(57) Vorgeschlagen werden Reinigungsmittel für harte
Oberflächen, enthaltend
(a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
(b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine
sowie
(c) ethoxylierte Fettamine.

DE 199 18 188 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Reinigungs- und Desinfektionsmittel und betrifft Zubereitungen mit einer speziellen Tensidkombination und ethoxylierten Aminen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Reinigungsmitteln.

Stand der Technik

10

Als Reinigungsmittel für Spültoiletten werden seit langem Toilettensteine in fester Anbietungsform eingesetzt, die mit Hilfe einer Vorrichtung entweder in den Spülkasten eingehängt oder unter dem Innenrand des WC's befestigt werden. Ihre Aufgabe besteht darin, die Toilette während des Spülvorgangs oberflächlich zu reinigen und insbesondere durch Freisetzung von Duftstoffen unangenehme Gerüche zu überdecken. Insbesondere aufgrund ihrer Aufgabe Duftstoffe freizusetzen, werden Reinigungsmittel für Spültoiletten in der Literatur auch allgemein als Duftspüler bezeichnet. Üblicherweise werden zu ihrer Herstellung Tenside, Buildersubstanzen, anorganische Salze und natürlich Duft- und Farbstoffe eingesetzt. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl derartiger Formulierungen bekannt. In der US 4534879 (Procter & Gamble) werden beispielsweise feste Reinigungsmittel beansprucht, die als Tensidkomponente Alkylsulfate mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkylbenzolsulfonate und anorganische Salze enthalten. Gegenstand der EP 0265979 A1 (Akzo) sind verdickte wässrige Reinigungsmittel, die Mischungen von Kationentensiden und Aminoxiden zusammen mit kurzkettigen Arylsulfonaten enthalten. Aus der EP 0014979 A1 (Henkel) sind Toilettensteine bekannt, die Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate sowie Fettalkohol- bzw. Alkylphenolethoxylate enthalten. Gegenstand der DE 43 37 032 C2 (Henkel) sind Toilettensteine mit einem Gehalt an Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten und Alkylglukosiden. In der EP 0268967 A1 (Henkel) werden Toilettensteine offenbart, die Natriumlaurylsulfat und Fettsäuremonoethanolamid enthalten. Die beschriebenen Toilettensteine werden in der Regel nach Gieß-, Preß-, Extrudier- oder Granulierverfahren gefertigt, die einen hohen technischen Aufwand erfordern und häufig durch die auftretende Temperaturbelastung (Gieß-/Extrudierverfahren) unerwünschte Parfümverluste erleiden. Als nachteilig erweist es sich auch, daß die aus ökologischen Gründen verbreiteten Nachfülleinheiten nur nach vollständigem Verbrauch des stückförmigen Körpers eingesetzt werden können. Eine wünschenswerte, beliebige Nachfüllung z. B. zur stärkeren Wirkstofffreisetzung oder insbesondere der intensiveren Duftentfaltung ist nicht möglich.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 15 872 A1 (Henkel) sind gelförmige Toilettenreiniger mit strukturviskosen Eigenschaften bekannt, die den Aufwand der Herstellung erheblich verringern und aufgrund einfacher Technik kostengünstiger zu produzieren sind. Auch das Problem der individuellen Nachfüllmöglichkeit kann durch derartige strukturviskose Wirkstoffzubereitungen gelöst werden. Diese gelförmigen Toilettenreiniger enthalten Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, zur Hinstellung der strukturviskosen Eigenschaften, und als 'l'ensiide zwingend Alkylpolyglykoside sowie ggf. anionische und/oder nichtionische Co-Tenside. Diese gelförmigen Reinigungsmittel müssen jedoch unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bei der Gelbildung hergestellt werden, damit zum einen keine Blasen entstehen und zum anderen die weiteren Inhaltsstoffe in dem Gel gleichmäßig verteilt eingearbeitet werden können.

Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue Reinigungsmittel für harte Oberflächen, vorzugsweise aber Toilettenreiniger, zur Verfügung zu stellen, die eine Viskosität aufweisen, die einerseits eine leichte Applikation ermöglicht, andererseits auch an geneigten Oberflächen nicht zu rasch ablaufen, um eine möglichst lange Einwirkzeit zu gewährleisten. Die Zubereitungen sollten zudem ein verbessertes Reinigungsvermögen aufweisen, bakterizid sein und ihre vorteilhafte Viskosität ohne Mitverwendung typischer Verdickungsmittel erhalten. Schließlich sollten die Mittel ein gutes Anfangsschaumverhalten aufweisen, die Einarbeitung unterschiedlichster Parfümöl auch in hohen Mengen erlauben und zudem eine hohe Lebensdauer zeigen, d. h. eine hohe Zahl von Toilettenspülungen bis zur vollständigen Einspülung des Reinigungsmittels (Abspülzahl) ermöglichen.

Beschreibung der Erfindung

50 Gegenstand der Erfindung sind Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) ethoxylierte Fettamine.

55

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen nicht nur über eine ausgezeichnete Reinigungsleistung und bakterizide Wirkung verfügen, sondern gegenüber herkömmlichen Mitteln auch ohne Mitverwendung von Verdickungsmitteln eine deutlich höhere Viskosität aufweisen und ein strukturviskoses Verhalten besitzen. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich daher nicht nur durch leichte Anwendung und hervorragendes Ablaufverhalten aus, sie besitzen zudem ein hohes Schaumvermögen, erlauben die Einarbeitung auch größerer Mengen unterschiedlichster Parfümstoffe und lassen sich wegen ihrer gelförmigen Beschaffenheit vor allem auch aus Einsätzen beispielsweise in Wasserkästen von Toiletten ("WC-Körbchen") über einen längeren Zeitraum zuverlässig dosieren. Ferner ist es möglich, die wässrigen Zubereitungen ganz oder teilweise zu entwässern und zu Blocks ("WC-Steinen") zu verpressen.

65

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die die Komponente (a) bilden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der

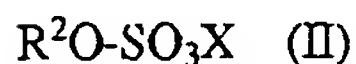
Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schriftum sei hier auf die Schriften EP 0301298 A1 und WO 90103977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

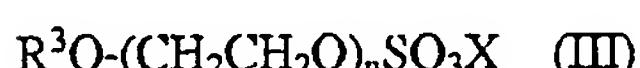
Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkohol- oder Oxoalkoholsulfate bezeichnet werden und die Komponente (b1) bilden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalosalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlicher Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate

Alkylethersulfate ("Ethersulfate"), die die Komponente (b2) bilden, stellen ebenfalls bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃⁻ oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingegangte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Betaine

Betaine, die als Komponente (b3) in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U. Ploog in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 198, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A.O'Lennick et al. in HAPPI, Nov. 70 (1986), S. Holzman et al. in Tens.Surf.Det. 23, 309 (1986), R. Bilbo et al. in Soap Cosm.Chem. Spec. Apr. 46 (1990) und P. Ellis et al. in Euro Cosm. 1, 14 (1994). Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (IV) folgen,



in der R^4 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyltrimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (V) folgen,



in der R^7CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprysäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Ethoxylierte Fettamine

Ethoxylierte Fettamine, die die Komponente (c) darstellen, folgen vorzugsweise der allgemeinen Formel (VI),



in der R^8 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und z für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 3 bis 10 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 3 bis 10 Mol Ethylenoxid an Caprylamin, Capriylamin, Capronylamin, Laurylamin, Myristylamin, Cetylamin, Stearylamin, Isostearylamin, Oleylamin, Elaidylamin, Petroselinylamin, Behenylamin und Erucylamin sowie deren Gemische. Die Ethoxylate können dabei eine konventionell breite oder aber eine eingrenzte Homologenverteilung besitzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Zur Einstellung eines sauren pH-Wertes können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure oder Phosphorsäure oder auch organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Adipinsäure, Weinsäure oder vorzugsweise Citronensäure enthalten. Die Einsatzmenge richtet sich nach dem gewünschten pH-Wert, welcher insbesondere im Bereich von 1,5 bis 3 liegen sollte. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel

- (a) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie

(c) 0,1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 11 Gew.-% ethoxylierte Fettamine,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) ethoxylierte Fettamine,

zur Herstellung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, vorzugsweise gelsförmigen Toilettenreinigern. Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von ethoxylierten Fettaminen als Verdickungsmittel für wässrige Tensidsysteme, vorzugsweise wässrige Reinigungsmittel, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Mittel enthalten sein können.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen gelsförmigen Reinigungsmittel können weiterhin Co-Tenside, kalklösende Mittel, Builder, Parfüme, Parfümsolubilisatoren, Lösungsmittel, keimhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Farbstoffe, pH-Regulatoren und dergleichen enthalten.

Als Co-Tenside können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% liegt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fetalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, (Hydroxy-)Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Glucoronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind Esterquats und Tetraalkylammoniumverbindungen. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54–124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123–217 verwiesen. Vorzugsweise werden als Co-Tenside Alkoholethoxylate, Hydroxymischether, Fettsäuremethylesterethoxylate und/oder Aminoxide eingesetzt.

Als kalklösende Mittel sind vorzugsweise kalklösende Säuren wie die Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder deren wasserlöslichen Salze enthalten, die in einer Menge – bezogen auf die Mittel – von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt werden können.

Weitere fakultative Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel sind Builder, vorzugsweise wasserlösliche Builder, da sie auf harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Geeignete flüssige, wasserlösliche Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrolotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphorsäuren, wie z. B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugswise 1 bis 2 Gew.-% zugänglich sein können. Als feste bzw. wasserunlösliche Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann die geringe Zusatz an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂–C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teilstoßsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1} · yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0164514 A1 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch γ -Natriumdisilicate Na₂Si₂O₅ · yH₂O bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Mittel können als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilikaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere ge-

DE 199 18 188 A 1

eignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4, 5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilikaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 23 34 899 B1, EP 0026529 A1 und DE 35 26 405 A1 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z. B. solche der allgemeinen Formeln

(OH)₄Si_{8-y}Al_y(Mg_xAl_{4-x})O₂₀ Montmorillonit

(OH)₄Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Li_z)O₂₀ Hectorit

15 (OH)₄Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Al_z)O₂₀ Saponit mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkaliionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare

20 Schichtsilikate sind beispielsweise aus US 3.966.629, US 4.062.647, EP 0026529 A1 und EP 0028432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrolotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als

30 Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen DE 42 21 381 A1 und DE 43 00 772 A1 erhalten werden. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0280223 A1 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptionsäure erhalten. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Citrate. Die Builders können in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% in den erfundungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

35 Die hygienische Wirkung kann durch Zusatz keimhemmender Mittel verstärkt werden. Geeignete keimhemmende Mittel sind insbesondere Isohiazolingemische, Natriumbenzoat und/oder Salicylsäure. Weitere Beispiele sind Stoffe mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbonilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches keimhemmendes Mittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Die Menge dieser keimhemmenden Mittel hängt stark von der Wirksamkeit der jeweiligen Verbindung ab und kann bis zu 5 Gew.-% betragen. Vorzugsweise sind die keimhemmenden Mittel in Mengen zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 0,01 und 7 Gew.-% enthalten.

40 Bei den fakultativ enthaltenen zusätzlichen Parfümstoffen handelt es sich um die aus dem Stand der Technik gängigen. Als Beispiele seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calamus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Terpenalkoholen Menthol, Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethyl-

DE 199 18 188 A 1

kohol, Tetrahydromyrcenol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümiöl, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Di-
hydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylcethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evertynl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Die Menge der Dosierung ist abhängig von der gewünschten Duftintensität und liegt im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%.

Als Parfümsolubilisatoren können in den erfundungsgemäßen Mitteln Polyolseitensäureester, beispielsweise mit 7 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes Glycerin, welches mit Kokosfettsäure verestert ist (Cetiol HE®, Henkel KGaA) und/oder mit 40 oder 60 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes gehärtetes Ricinusöl (Eumulgin® HRE 40 bzw. 60, Henkel KGaA) und/oder 2-Hydroxyfettalkoholethoxylate (Eumulgin® L, Henkel KGaA) enthalten sein. Die Menge der Parfümsolubilisatoren in den erfundungsgemäßen Mitteln liegt in der Regel zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Gew.-%.

Als Lösungsmittel, insbesondere für Farbstoffe und Parfümiöl, können in den erfundungsgemäßen Mitteln beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1, 2 Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole, sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkyrest enthalten sein. Besonders bevorzugt ist dabei die Gruppe der niederen Alkohole, ganz besonders Ethanol. Der Gehalt der Lösungsmittel ist abhängig von der Art und Menge der zu lösenden Bestandteile und liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die vorzugsweise wasserlöslichen Farbstoffe sind entweder für die Farbgebung des Mittels oder für die Farbgebung der den Behälter umspielenden Flüssigkeit enthalten. Bevorzugt liegt der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen unter 1 Gew.-% und dient zur Verbesserung der Optik des Produktes. Wenn ein zusätzliches Farbsignal beim Einspülvorgang gewünscht ist, kann der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen bis 5 Gew.-% betragen.

Beispiele

Es wurden verschiedene WC-Gele hergestellt und auf ihre Reinigungsleistung nach IPP-Norm (Anschmutzung 78/19, unverdünnte Anwendung) und Viskosität (Brookfield, RVT-Viskosimeter, 20°C, Spindel 1, 10 Upm, vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, 371, 1988) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Beispiele 1 bis 4 sind erfundungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%.

Tabelle 1

Zusammensetzung verschiedener WC-Gel Toilettensteine

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	V1	V2
Glucapon® APG 650 EC Lauryl Glucoside	5,0	1,5	1,5	1,5	5,0	1,5
Glucapon® APG 220 UP Decyl Glucoside	-	3,5	3,5	3,5	-	3,5
Texapon® LS 35 Sodium Lauryl Sulfate	9,0	6,0	3,0	-	9,0	6,0
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	3,0	-	-	-	3,0
Dehyton® K Cocamidopropyl Betaine	-	-	6,0	9,0	-	-
Ethanol	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Citric Acid Mono Hydrate	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Sodium Hydroxide	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Laurylamin+1EO	4,5	-	5,0	-	-	-
Laurylamin+4EO	-	4,5	-	2,5	-	-
Hexandiol-1,6	-	0,5	-	-	-	-
Geraniol	0,5	-	-	2,5	-	-
Wasser	ad 100					
Viskosität [mPas]	580	610	610	590	120	100
Reinigungsleistung [%-Rem.]	58	59	57	55	44	49

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend
 5 (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
 (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine und
 (c) ethoxylierte Fettamine.
 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside
 der Formel (I) enthalten,

10 $R^1O-[G]_p$ (I)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

15 3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b1) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II) enthalten,

18 R^2O-SO_3X (II)

20 in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

25 4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b2) Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate der Formel (III) enthalten,

28 $R^3O-CH_2CH_2O)nSO_3X$ (III)

30 in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

35 5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b3) Betaine der Formel (IV) enthalten,



40 in der R^4 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 6 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

45 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b3) Betaine der Formel (V) enthalten,



50 in der R^7CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

55 7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) ethoxylierte Fettamine der Formel (VI) enthalten,

60 $R^8-NH(CH_2CH_2O)_zH$ (VI)

65 in der R^8 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und z für Zahlen von 1 bis 30 3 bis 10 steht.

8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie

(a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,

(b) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie

(c) 0,1 bis 15 Gew.-% ethoxylierte Fettamine

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zu-

DE 199 18 188 A 1

satzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

9. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) ethoxylierte Fettamine

zur Herstellung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.

10. Verwendung von ethoxylierten Fettaminen als Verdickungsmittel für wässrige Tensidsysteme.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -